

PAT-NO: JP355164077A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55164077 A

TITLE: METHOD FOR ETCHING BY GAS PLASMA

PUBN-DATE: December 20, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOYODA, HIROYASU

KOMIYA, HIROYOSHI

ITAKURA, HIDEAKI

TOBINAGA, MINETO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CHIYOU LSI GIJUTSU KENKYU KUMIAI

N/A

APPL-NO: JP54072874

APPL-DATE: June 8, 1979

INT-CL (IPC): C23F001/00, H01L021/302

US-CL-CURRENT: 216/71

ABSTRACT:

PURPOSE: To raise greatly etching speed as compared with the

1612.87482

conventional
methods by etching silicon oxide film of an Si substrate by a gas
plasma-etching method using a mixed gas composed of a
hydrogen-containing
fluorine compound and an acid gas.

CONSTITUTION: A material 4 to be etched, having the silicon
oxide film, is
put in a reaction tank 3 of a gas plasma etching device provided with
plate-like high frequency power sources 1 and 2 and then etched by
a usual gas
plasma-etching method by introducing an etching gas of a
hydrogen-containing
fluorine compound, e.g., CHF_3 , etc., to which is added
 $0.5 \sim 17\%$,
preferably $2 \sim 8\%$, O_2 gas, or a mixed gas consisting
 CF_4
gas, H_2 gas, and O_2 gas, through a pipe 6.
Thus, the etching
speed for the silicon oxide film can be greatly raised by means of
oxidation
radicals, and also the polymerization of the radicals taking part in
polymerization reactions can be prevented by letting them react with
oxygen
radical even under a plasma-generating condition in which
plasma-caused
polymerization is apt to occur.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-164077

⑬ Int. Cl.³
C 23 F 1/00
H 01 L 21/302

識別記号

庁内整理番号
6793-4K
6741-5F

⑭ 公開 昭和55年(1980)12月20日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ ガスプラズマ食刻法

⑯ 特 願 昭54-72874

⑰ 出 願 昭54(1979)6月8日

⑱ 発 明 者 豊田裕康
川崎市高津区宮崎4丁目1番1
号超エル・エス・アイ技術研究
組合共同研究所内

⑲ 発 明 者 小宮啓義
川崎市高津区宮崎4丁目1番1
号超エル・エス・アイ技術研究
組合共同研究所内

⑳ 発 明 者 板倉秀明

川崎市高津区宮崎4丁目1番1
号超エル・エス・アイ技術研究
組合共同研究所内

㉑ 発 明 者 飛永峯人
川崎市高津区宮崎4丁目1番1
号超エル・エス・アイ技術研究
組合共同研究所内

㉒ 出 願 人 超エル・エス・アイ技術研究組
合
川崎市高津区宮崎4丁目1番1
号

㉓ 代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ガスプラズマ食刻法

2. 特許請求の範囲

(1) ガスプラズマ食刻装置によりシリコン基板上の酸化シリコン被膜をガスプラズマ食刻するものにおいて、食刻用ガスとして含水素フッ素化合物ガスと酸化性ガスとからなる混合ガスもしくは、フッ素化合物ガスと水素ガスと酸化性ガスとからなる混合ガスを用いることを特徴とするガスプラズマ食刻法。

(2) ガスプラズマ食刻装置が平板状高周波電極を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガスプラズマ食刻法。

(3) 混合ガスとしてトリフロロメタン(CHF_3)ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載のガスプラズマ食刻法。

(4) 混合ガスとして四フッ化炭素(CF_4)ガスと水素(H_2)ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いること

を特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載のガスプラズマ食刻法。

(5) 酸素ガスの添加量が0.5~1.7%好ましくは2~8%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項記載のガスプラズマ食刻法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、シリコン基板上の酸化シリコン被膜を食刻する食刻法に関し、さらに詳しくは含水素フッ素化合物と水素の混合ガスを用いたガスプラズマ食刻法に関する。

従来、IC、LSI製造工程において、シリコン基板上の酸化シリコン被膜を選択的に食刻するには40%フッ化アンモニウム液；49%フッ酸=6:1の混合液などの化学薬品による湿式法が用いられてきたが、微細加工に対しては食刻マスクと被食刻層間への食刻液の浸み込み等に起因する食刻精度の低下などがあつて不利である。また、廃液処理法などに起因する薬品公害の問題も大きな障害となつてゐる。

一方、近年になつてフッ素化合物例えば四フッ化炭素(CF_4)ガスを用いた乾式のプラズマ食刻法が上記加工精度の点で湿式法よりも有利であることが判り、かつ、公害の心配もほとんどないことなどから広くIC、LSI製造工程に採用され始め、実用化されてきた。しかし、 CF_4 ガス等を用いたガスプラズマ食刻法は、一般にシリコン基板の方が酸化シリコン被膜よりも食刻速度が速く、IC、LSI素子作製上問題があつた。

文献(Solid State Electronics, Vol. 18, pp1146~1147, 1975)等から推察すれば、フッ素化合物のガスのプラズマ状態においてフッ素ラジカル(F^*)や三フッ化炭素ラジカル(CF_3^*)、三フッ化炭素イオン(CF_3^+)等が解離されるが、該 F^* はシリコンとの反応性が大きく、該 CF_3^* や CF_3^+ は酸化シリコンとの反応性が大きい。従つて F^* を何らかの方法で減少させればシリコンの食刻速度を低下させることが可能となり、酸化シリコン被膜の選択食刻が可能となる。

このような考察のもとに種々の方法が提案され

(3)

る。

本発明は、これら食刻ガス系において、シリコンに対する酸化シリコンの食刻速度比 $R(BiO_2/Bi)$ を十分に保ちながら、酸化シリコンの食刻速度 $E(BiO_2)$ を実用的に十分満足のいく程度まであげるとともにプラズマ重合を防止する食刻方法を提供するものである。具体的には、これら食刻ガス系に酸化性ガスを混入させ、プラズマ状態において発生した該酸化性ガスのラジカル例えば酸素ラジカルを利用して酸化シリコンの食刻速度 $E(BiO_2)$ をあげるとともに、重合反応に寄与するラジカルと酸素ラジカルとを反応させて重合化を防止することにある。

以下、実施例によつて詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1.

第1図にその一例を示した平板状の高周波電極(1)、(2)を有するガスプラズマエッチング装置の反応槽(3)内に被食刻試料(4)、例えば表面に選択的に

(5)

特開昭55-164077(2)

ているが、含水素フッ素化合物である CHF_3 ガスやフッ素化合物と水素の混合ガスである CF_4/H_2 混合ガスのガスプラズマを用いる方法もその一つである。これらの食刻ガスを用いてシリコン基板上の酸化シリコン被膜をプラズマ食刻した場合、確かにシリコンの食刻速度 $E(Bi)$ はおさえられ、酸化シリコンの食刻速度 $E(BiO_2)$ はあまり低下しないため、シリコンに対する酸化シリコンの食刻速度比 $R(BiO_2/Bi)$ は大きな値が得られる。しかし、食刻マスク例えばフォトレジストマスクが変質・変形しないようなプラズマ発生条件で食刻した場合、 $E(BiO_2)$ は十分なほど大きな値は得られず、酸化シリコン被膜を完全に除去するには時間がかかる傾向にあつた。また、これらの食刻ガス系には水素原子または水素分子が含まれているためプラズマ発生条件、特に動作ガス圧が高くなるに従つて重合反応が起り易く、いつたんプラズマ重合反応が開始し、被食刻試料表面に反応生成物が堆積してポリマ被膜が形成されると、シリコン基板および酸化シリコン被膜はもはや食刻されなくな

(4)

酸化シリコン被膜が形成されたシリコン基板にフォトレジストで画像を形成した試料を配置し、真空ポンプ(5)で該反応槽(3)内を排気してガス圧を0.1mTorr以下にした後、ガス導入管(6)を通して CHF_3 (トリフロロメタン)ガス24cc/分に対して酸素ガスをそれぞれ0、1、1.5、2、3.1、4、6、8cc/分の割合で混合したガスを導入して50mTorrに調整する。次いで、電極(1)、(2)間に高周波電源(7)を用い、周波数400KHzで1.7mA/cm²の高周波電流を印加して、該混合ガスをプラズマ化して食刻処理を施す。

その結果、被食刻試料(4)において、表出しているシリコン基板部分および該シリコン基板上の酸化シリコン被膜部分およびフォトレジスト被膜はそれぞれ、第2図に示すようなシリコンの食刻速度曲線(9)およびフォトレジストの食刻速度曲線(10)をもつて食刻された。すなわち、三者とも CHF_3 ガス中の酸素ガス含有量が多くなるに従いその食刻速度は大きくなる。しかし、酸化シリコン膜の食刻速度は酸素ガス含有量が6%を超えると徐々

(6)

に減少し、25%の含有量ではほとんど増速効果はなくなる。また、酸素含有量が18%になるとフोटレジスト被膜の食刻速度が酸化シリコン膜のそれより大きくなる。

実施例 2

実施例 1.と同じ平行平板形ガスプラズマ食刻装置を用い、同様な構造を有する被食刻試料(4)を配置し、真空ポンプ(5)で該反応槽(3)内を排気してガス圧を0.1mTorr以下にした後ガス導入管(6)を通して CHF_3 ガス24cc/分に対して酸素ガスをそれぞれ0, 0.5, 1, 2, 8, 4, 6, 8cc/分の割合で混合したガスを導入して80mTorrに調整する。次いで、実施例 1.と同じ要領で1.5mA/cm²の高周波電流を印加し、該混合ガスをプラズマ化して食刻処理を行つた。

その結果、被食刻試料(4)において、表出しているシリコン基板部分および該シリコン基板上の酸化シリコン被膜部分およびフोटレジスト被膜はそれぞれ、第8図に示すようなシリコン食刻速度曲線00、酸化シリコン膜の食刻速度曲線03および

(7)

フोटレジスト被膜の食刻速度曲線04をもつて食刻される。すなわち、該シリコン基板および酸化シリコン膜の食刻は CHF_3 ガス中の酸素ガス含有量がゼロの場合、ほとんどゼロであつたのが酸素ガス含有量の増大とともに大きくなる。しかし、酸化シリコン膜の食刻速度は酸素ガス含有量が10%を超えると、それ以上の増速効果はあまり見られない。一方、フोटレジスト被膜の食刻速度も酸素ガス含有量の増大とともに大きくなるが、酸素ガス含有量が17%になると酸化シリコン膜のそれよりも大きくなり好ましくない。また、酸素ガス含有量が0.5%以下では酸化シリコン膜の食刻速度が低下し好ましくない。第2図、第8図から酸素ガス含有量が2~8%の範囲にあればシリコンに対する酸化シリコンの食刻速度比 $R(\text{SiO}_2/\text{Si})$ を略一定に保持し得ることがわかる。

その他、食刻ガスとして、 CF_4/H_2 混合ガスを用いた時の酸素ガス添加効果を実施例 1.および2.と同様な方法で食刻・検討してみたが、すべて実施例 1.および2.と類似の結果を得た。

(8)

以上詳述したように、本発明によれば CHF_3 ガスのような含水素フッ素化合物ガスまたは CF_4/H_2 混合ガスのようなフッ素化合物と水素の混合ガスに酸素ガスのような酸化性ガスを混合させることにより、酸化シリコン被膜の食刻速度が大幅に向上し、また、プラズマ重合を起し易いプラズマ発生条件においても、その重合を防止し、食刻作用を行うことは明らかである。なお、実施例では酸化性ガスとして酸素ガスを用いたが、酸素ガス以外でも空気、オゾンのほか酸素を放ち易い物質やオキソ酸などのガスも適用できることは云うまでもない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を説明するために用いた平行平板形ガスプラズマ食刻装置の概略図、第2図および第8図は CHF_3 ガスに酸素ガスを種々の割合で混合し、それぞれ、プラズマ発生条件をかえてプラズマ食刻した時のシリコン、酸化シリコン、およびフोटレジストの食刻速度曲線を示す図である。

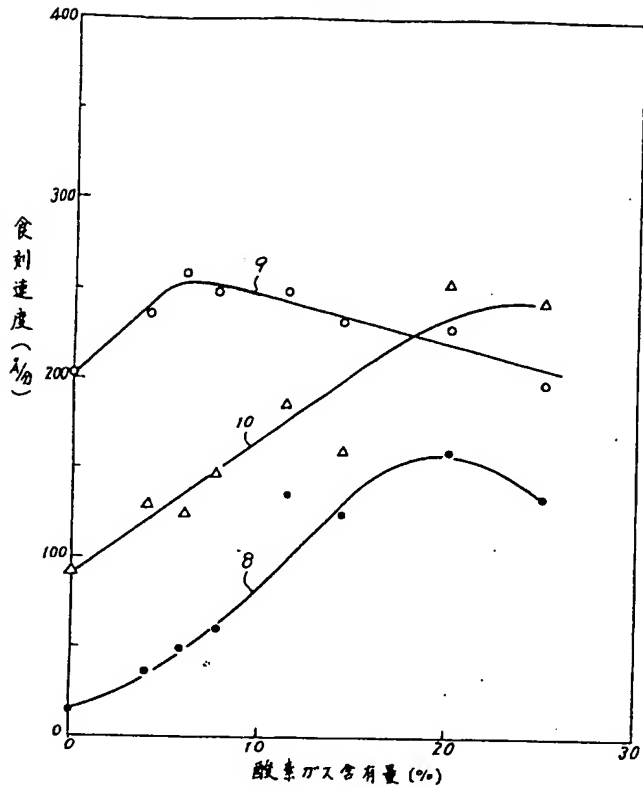
(9)

(1), (2) … 平板状高周波電極、(3) … 反応槽、(4) … 被食刻試料、(5) … 真空ポンプ、(6) … ガス導入管、(7) … 高周波電源、(8), (9) … シリコンの食刻速度曲線、(9), (9) … 酸化シリコンの食刻速度曲線、(9), (9) … フोटレジスト被膜の食刻速度曲線。

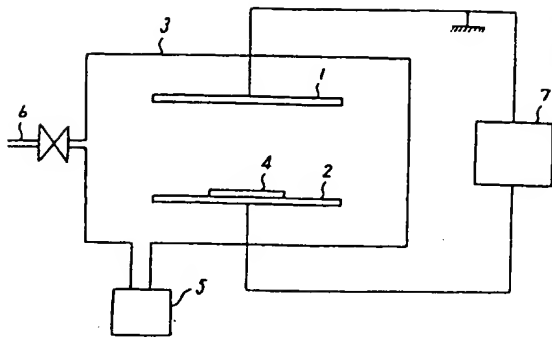
代理人 高野 信 一

04

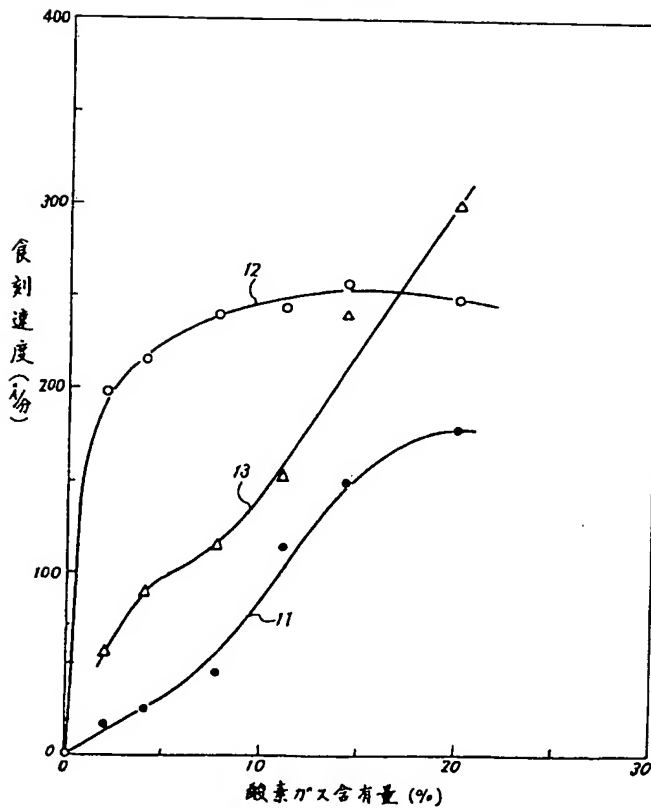
第2図



第1図



第3図



手続補正書 (自発)

昭和54年7月23日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 特願昭54-72874号

2. 発明の名称

ガスプラズマ食刻法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所

神奈川県川崎市高津区宮崎4丁目1番1号

名称

超エル・エス・アイ技術研究組合

代表者 岩田 寛 夫

4. 代理人

住所

東京都千代田区丸の内二丁目2番8号

三菱電機株式会社内

氏名(6689)

弁理士 高野 信一

(連絡先 03(435)6053(代))



5. 補正の対象 明細 の発明の詳細な説明の章

6. 補正の内容

明細書をつぎのとおり訂正する。

ページ	行	訂 正 前	訂 正 後
2	10	化合物	化合物またはフッ素化合物
6	15	シリコン	シリコンの食刻速度 曲線(6)、酸化シリ コン

(2)